

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-349926
(43)Date of publication of application : 04.12.1992

(51)Int.Cl. B01D 71/02
C01B 3/56

(21)Application number : 03-126105 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
(22)Date of filing : 29.05.1991 (72)Inventor : TAKEUCHI YOSHIYUKI

(54) HYDROGEN GAS SEPARATION MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a separation membrane having high hydrogen gas separating capacity by supporting a silica gel, an alumina gel or a silica/alumina gel in the pores of an inorg. porous body and forming a membrane containing palladium to the surfaces of the gel layers of said pores.

CONSTITUTION: An inorg. porous body such as porous ceramics, porous glass porous pottery or a metallic perforated filter body is immersed in a silica gel, an alumina gel or a silica/alumina gel to support the gel in the pores of the porous body. Next, the inorg. porous body having the silica gel or the like supported thereon is dried and fired at predetermined temp. Subsequently, this fired body is subjected to surface activating treatment and an electroless plating method, a vacuum vapor deposition method, an ion plating method or a gaseous phase chemical reacting method is adapted to the fired body to form a palladium membrane to the surface of the fired body to obtain a hydrogen gas separation membrane. When a hydrogen-containing gaseous mixture is brought into contact with one surface of the obtained hydrogen gas separation membrane, the separation membrane permits only hydrogen to selectively transmit and pure hydrogen flows out from the other surface of the separation membrane.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-349926

(43)公開日 平成4年(1992)12月4日

(51)Int.Cl.⁹
B 0 1 D 71/02
C 0 1 B 3/58

識別記号 序内整理番号
5 0 0 8822-4D
A 9041-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平3-126105

(22)出願日

平成3年(1991)5月29日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 竹内 善幸

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱

重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 水素ガス分離膜

(57)【要約】

【目的】 混合ガスから水素を分離する水素分離膜に関する。

【構成】 無機多孔体の細孔内にシリカゲル、アルミナゲルまたはシリカ・アルミナゲルを担持し、さらにその表面にパラジウムを含有する薄膜を形成させてなる水素ガス分離膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機多孔体の細孔内にシリカゲル、アルミナゲルまたはシリカ・アルミナゲルを担持し、さらにその表面にパラジウムを含有する薄膜を形成させてなることを特徴とする水素ガス分離膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は混合ガス中の水素を分離するための水素ガス分離膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素を含有する混合ガス中から水素を分離し、99.99%以上の高純度の水素を得る方法としてパラジウムを主体とする膜（Pd膜と呼ぶ）が知られている。（石油学会誌、vol. 15, No. 1, (1972), P 64）

【0003】 従来はPdまたはPdを主体とする合金を伸延し、薄膜とすることによって製造され、この膜は支持枠で支持して使用されていた。伸延法によって得られる膜の厚みの下限には限度があり、又この膜は支持枠で支持して使用されるため、このような支持方法に耐えるだけの機械的強度を付与する必要があり、あまり薄い膜を使用すると使用中に膜が破損しやすい。

【0004】 混合ガス中から特定ガスをガス拡散法によって分離する手段として、ガス分子の平均自由行程より小さい孔径、たとえば10Å～数1,000Åの細孔をもつ多孔質のガス分離膜を使用するクヌーセン拡散による分離法が知られている。例えば、かかる方法は比較的分子比の大きい水素（H₂）／窒素（N₂）、水素／一酸化炭素（CO）等の混合ガス中のH₂ガス分離に有効であり、一般にはガス分離膜として有機高分子膜（ポリイミド、酢酸セルロース、シリコン系等）が採用されている。

【0005】 しかしながら、かかる有機高分子膜は耐熱性、耐薬品性等の耐久性に劣るという欠陥があるため、セラミックス多孔体等の無機質材料からなる多孔質のガス分離膜を使用しようとする試みがなされており、また特開昭59-59223号公報にはかかる無機質材料からなる多孔質のガス分離膜が提案され、かつ從来例として示されている。

【0006】 また、上記問題点を解決する方法として、無機質材からなる多孔質支持体にPdを含有する薄膜を形成させた水素ガス分離膜を使用する方法が特開昭62-21616号公報に示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 前述した従来の方法について各々次のような問題点がある。

(1) クヌーセン拡散による分離法における混合ガスの透過係数の比は、理論的には各ガスにおける分子量の逆数の平方根に等しいため、かなり小さく高濃度の水素ガスを得るのは困難である。

【0008】 (2) Pd膜法は60～100μm程度の比較的厚いものを使用せざるを得ず、高価なPdの使用量が増大し、また水素の透過速度が小さい。

【0009】 (3) 無機質材料からなる多孔質支持体の例としては多孔質ガラス、多孔質セラミックス、多孔質金属等がある。多孔質ガラスは衝撃強度が非常に弱いので破損しやすい。多孔質セラミックスの平均細孔径は0.1μm以上であり、また多孔質金属の平均細孔径は数十μm以上もあり、两者ともに細孔を被覆するためのPd膜の厚さが數10μmとなり、水素の透過速度が小さい。

【0010】 本発明上記技術水準に鑑み、従来の分離膜におけるような不具合がなく、耐熱性・耐圧性があり、かつ透過速度及び分離係数ともに実用上満足できる性質を有する水素ガス分離膜を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は無機多孔体の細孔内にシリカゲル、アルミナゲルまたはシリカ・アルミナゲルを担持し、さらにその表面にPdを含有する薄膜を形成させてなることを特徴とする水素ガス分離膜である。

【0012】 無機多孔体としては多孔質セラミックス、多孔質ガラス、多孔質磁器、金属穿孔過体、金属金網焼結体等があり、本発明においてはいずれのものも使用できる。しかしながら、無機多孔体の細孔径が大きくなるとシリカゲル、アルミナゲルまたはシリカ・アルミナゲルの前駆体であるゾルの必要担持量が多く、かつクラックが発生しやすくなり、また細孔径が小さすぎると透過性能を低下させるので細孔径が100～10,000Å程度の無機多孔体を使用することが好ましい。特に、細孔径1,000Å以上の発泡シリカ、焼結アルミナ及びムライト等が好ましく使用される。

【0013】 一般に、シリカゲルの製法としては、

(1) 水ガラス溶液に大量にNaCl、Na₂SO₄等の塩を添加し、更に酸が中和して白色粉末状のシリカゲルを得る水ガラス溶液からの沈澱法

(2) SiCl₄を水蒸気流中で燃焼させてSiO₂ガスを生成させ、これを捕集するSiCl₄燃焼法

(3) SiO₂を1,700℃付近で蒸発させ、これを凝縮させるSiO₂蒸気凝集法等がある。

【0014】 しかしながら、これらの方によって得られたSiO₂粒子を数十μm程度の薄膜にコーティングし、更に10～30Å程度の多孔質のものとすることは極めて困難である。そこで、本発明においては上記のような不具合がなく薄膜形成可能なシリカゲルを得る方法としては特開平02-172639号の方法を推奨する。

【0015】 すなわち、前記方法においては、シリカゲルの前駆体として例えばエトキシシラン基、メトキシ基

等を含むアルコキシランを加水分解して得られるものを使用することを推奨する。それらのアルコキシランの例としては、テトラエトキシシラン（ケイ酸エチル）、テトラメトキシシラン（ケイ酸メチル）等がある。

【0016】この方法で製造したシリカゲルの平均細孔径は10～30Åであり、分子径2、3ÅのH₂透過には全く抵抗とならない細孔径である。また、このシリカゲル表面は従来の多孔体に比べて非常に平滑であるため、この表面に膜厚さ1μm以下のPd薄膜を担持してもピンホールが発生する原因とはならず、H₂透過速度を大きく向上させる。

【0017】アルミナゲルの製造方法としては一般に以下の方法がある。

(1) A1アルコキシドを加水分解する方法

A1をイソプロピルアルコールに溶解させて作ったイソプロポキシドが低沸点(140、5℃)であるのでよく使用される。加水分解法としては、アルコール溶液の均一相加水分解、ベンゼン溶液の不均一相加水分解がある。

(2) A1塩に触媒を加えて加水分解する方法

A1塩としてはA1⁺(SO₄)O₃⁻、A1Cl₃⁻、A1(NO₃)O₃⁻等があり、触媒としては硝酸、NH₃水、Na₂CO₃等がある。

(3) アルミニウムアルカリを加水分解する方法

NaAlO₂水溶液に塩酸を加えて加水分解する。

【0018】アルミナゲルは製造方法により異なるが、約15～30Åの細孔が形成される。(特願昭59-34421号、特願昭60-180980号)

【0019】また、シリカ・アルミナゲルの製造方法としては一般に以下の方法がある。製造方法としてはアルミニウムアルコキシドまたはアルミニウムキレートを加水分解して得たアルミナゾルを担持した後、けい酸ナトリウム水溶液を担持し、酸処理後乾燥してゲル化する。アルミニウムアルコキシドとしてはアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-2-ブチレート等が、また、アルミニウムキレートとしてはアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)やエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等がある。

【0020】上記の方法で製造したシリカ・アルミナゲルの平均細孔径は約10～20Åである。(特願昭60-30546号)

【0021】Pd薄膜の担持方法としては以下の方法がある。

(1) メッキ等の液相法

表面活性化処理(塩化ズズの水溶液と塩化パラジウムの各溶液に交互に浸漬)後、無電解メッキ(パラジウムの化合物と還元剤を含有する液に浸漬)する方法及び無電解メッキ後に電気メッキする方法。

(2) 真空蒸着法、イオンプレーティング、気相化学反応法(CVD)等の気相法。

【0022】以上のようにしてPdまたはPd合金の薄膜を形成させた水素ガス分離膜は水素のみを選択的に透過する。すなわち、前記ガス分離膜の一方の側に水素を含有する混合ガスを供給すると、水素ガス分離膜は水素のみを選択的に透過させ、水素ガス分離膜の他方の側から純粋な水素が流出する。

【0023】水素の透過速度は温度が高いほど大きく、また水素ガス分離膜の両側の水素の圧力差が大きいほど大きくなる。本発明の水素ガス分離膜の好ましい使用温度範囲は200～500℃である。

【0024】また、水素透過速度は極めて大きく、400℃、圧力差2kg/cm²の場合100～140cm³/cm²·min程度であり、従来の多孔質基材に直接Pdを担持した水素分離膜の4～6倍になる。

【0025】

【作用】本発明の水素ガス分離膜は従来法に比べてPd薄膜の厚さが1/5～1/10になるため、Pd担持量が減少し、更に水素透過速度も向上するため、大幅なコンパクト化が可能となり、その結果コストも大幅に下げることができる。

【0026】

【実施例】

30 (実施例1) 基材の無機多孔体として、日本ガイシ(株)製セラミック管(平均細孔径0.5μm、外径10mm、長さ250mm)を使用し、以下の処理を行った。

【0027】(1) シリカゾル1の調製

ビーカ内に表1に示す組成の薬剤をいれ、常温でスタートで急速攪拌・混合した。攪拌を継続したまま、80℃(沸騰状態)に予熱すると発熱反応を開始し、約20～25分で粘度が急速に高くなる。沸騰開始後15分、20分、25分の液をそれぞれ冷却し、1-A、1-B、1-C液とする。1-Aはやや粘度が高い液であり、1-B液はさらに粘度が高く、常温に冷却するとゼリー状の液である。1-C液は常温冷却により固化する状態にある。

【表1】

表1 シリカゾル調製の組成

物 質 名	シリカゾル1	シリカゾル2
テトラエトキシシラン	100.0g	10g
水	100.0g	100g
酸触媒：硝酸	2.0g	0.5g

【0028】(2) シリカゾル2の調製

ビーカ内に表1に示す組成の薬剤を入れ、常温でスチーラにより60分間攪拌・混合し、シリカゾル2とした。

【0029】(3) シリカゾルの担持方法

(a) シリカゾル1液の担持

① 無機多孔体よりなる管を前記シリカゾル1-A液中に浸漬して該多孔体管壁にシリカゾルを担持した。② 该多孔体を200℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。③ 次に該多孔体を300℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。④ 次に該多孔体を550℃に設定した電気炉内で10分間焼成した。⑤ 上記①～④の操作を2回繰り返した。⑥ 次に1-B液を使用して①～⑤と同様の処理を行った。⑦ 次に1-C液を使用して①～⑤と同様の処理を行った。

【0030】(b) シリカゾル2液の担持

次にシリカゾル2液を使用して上記①～⑦と同様の処理を行った。

【0031】上記の方法によって製作したシリカゲルを*

*担持したセラミック管を使用し、さらにその表面に以下10の条件でPdを蒸着したサンプルを製作した。

サンプル1:Pdのみを蒸着

サンプル2:Pdと銀Agの合金(Pd:Ag=85:15重量比)

【0032】図1に示す装置を使用して水素透過実験を行った。水素ガス分離膜1をOリング2でステンレス鋼製外管3に固定し、その外側を電気炉で加熱する。温度はサーモカップル8を使用し、内管の中心部で測定した。

【0033】供給孔4からH₂/N₂=1(モル比)の20混合ガスを連続的に供給し、排出孔5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から99.99%以上の純粋な水素を得ることができた。

【0034】混合ガスの圧力を3kg/cm²G、ガス流量を20Nl/minで500℃における実験結果を表2に示す。

【表2】

表 2

サンプル No	薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/min)	
		従来法	本発明	従来法	本発明
1	Pd	10μm	1.0μm	1.1	4.6
2	Pd/Ag	8μm	0.7μm	2.1	9.2

【0035】(実施例2)

(1) ステンレス鋼纖維をランダムに重ねて焼結して得た金属多孔体の表面にA1を蒸着し、その後真空中で加熱・沈殿処理し、金属多孔体内にA1を沈殿させたものを酸化処理して、該金属多孔体表面にアルミニウム酸化物を生成させた金属多孔体を支持材とし、該多孔体内にアルミナゲル膜を担持した。平均細孔径は1μmである。

【0036】(2) アルミナゲル膜の担持

水100gに対し5gのアルミニウムイソプロオキシドを80℃に保持した水中に添加し、アルミニウムイソプロオキシドを加水分解した。これに0.8mlの濃硝酸を加え、80℃に24時間保持し、解離してアルミナノルを得た。このアルミナノルに多孔質金属を5分間浸漬

した後、室温で24時間乾燥し、80℃で2時間乾燥した後、更に350℃で2時間焼成、600℃で2時間焼成した。この操作を4回繰り返して金属多孔体内にアルミナゲルを担持した。

【0037】次に、トリクロレン100に対してアルミニウムイソプロオキシドを5の重量比で溶解し、アミルナの充填を行った前記多孔質金属をこの溶液に含浸し、トリクロレンを揮発させ、細孔内にアルミニウムプロオキシドを析出させた。次に、この多孔質金属の片側を減圧しながら、100℃のスチーム中に入れてアルミニウムイソプロオキシドを加水分解し、室温で乾燥した後、350℃で2時間焼成し、更に600℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返した。

【0038】以上の操作で製造したアルミナゲルを担持

7

した多孔質金属の平均細孔分布は16Åであった。

【0039】上記の方法によって製作したアルミニナゲル膜を担持した金属多孔体を使用し、さらにその表面にPdを蒸着したサンプルを作成した。

【0040】このサンプルを使用して、実施例1と同様な方法で水素透過実験を行った。供給孔4からH₂/N₂=1(モル比)の混合ガスを連続的に供給し、排出孔*

*5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から99.99%以上の純粋な水素を得ることができた。

【0041】混合ガスの圧力を3kg/cm² G、ガス流量を20Nl/minで500°Cにおける実験結果を表3に示す。

【表3】

表 3

薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/min)	
	従来法	本発明	従来法	本発明
Pd	10μm	1.0μm	1.1	3.7

【0042】(実施例3)金網を横層焼結して得た金属多孔体の表面にAlを蒸着し、その後真空中で加熱・拡散処理し、金属多孔体内にAlを拡散させたものを酸化処理して、該金属多孔体表面にアルミニウム酸化物を生成させた金属多孔体を支持材とし、該多孔体の表面に実施例1と同様の方法でシリカゲル膜を担持して分離膜を製造した。

金網：径0.5μm 材質：SUS 304

【0043】上記の方法によって製作したシリカゲル膜を担持した金属多孔体を使用し、さらにその表面にPd※

※を蒸着したサンプルを作成した。

【0044】このサンプルを使用して、実施例1と同様な方法で水素透過実験を行った。供給孔4からH₂/N₂=1(モル比)の混合ガスを連続的に供給し、排出孔5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から99.99%以上の純粋な水素を得ることができた。

【0045】混合ガスの圧力を3kg/cm² G、ガス流量を20Nl/minで500°Cにおける実験結果を表4に示す。

【表4】

表 4

薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/min)	
	従来法	本発明	従来法	本発明
Pd	10μm	1.0μm	1.1	3.9

【0046】(実施例4)実施例1の方法で製作したシリカゲル膜を担持したセラミックス管を使用し、さらにその表面に無電解メッキ法でPdを担持した。

【0047】無電解メッキは以下の条件で行った。

1) 試薬

塩化テトラアンミンパラジウム(II) [Pd(NH₃)₄Cl₂]

1) Cl₂ + H₂ONH₃ (28%水溶液)

2) 条件

温度=50°C, pH=1.2

40 【0048】このサンプルを使用し、実施例1と同じ方法で水素透過実験を行った。実験結果を表5に示す。

【表5】

表 5

薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/min)	
	従来法	本発明	従来法	本発明
Pd	10μm	1.0μm	1.1	4.2

【0049】(実施例5) 実施例1と同じ日本ガイシ (株) 製セラミック管(平均細孔径0.5μm、外径10mm、長さ250mm)を使用し、以下の処理を行った。

(沸騰状態)に予熱すると加水分解により沸騰を開始する。25分沸騰後にピーカの外側から水道水で冷却する。この状態でシリカゾルはやや粘性がある液である。

【0050】(1) シリカゾルの調製

ピーカ内に表6に示す組成の薬剤をいれ、常温でスタート。

【表6】

表6 シリカゾル調製の組成

物質名	シリカゾル1
テトラエトキシシラン	10.0g
水	150.0g
酸触媒：硝酸	1.0g

【0051】(2) シリカゾルの担持方法

① 無機多孔体よりなる管を前記シリカゾル中に浸漬して該多孔体管壁にシリカゾルを担持した。② 該多孔体を電気炉内に設置し、昇温速度10℃で500℃まで昇温し、10分間保持して焼成した後、室温に降温した。

③ 上記①～②の操作を4回繰り返した。

【0052】(3) 上記の方法によって製作したシリカにPdを蒸着したサンプルを製作した。

※ 【0053】このサンプルを使用して、実施例1と同様な方法で水素透過実験を行った。供給孔4からH₂/N₂=1(モル比)の混合ガスを連続的に供給し、抽出孔5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から99.99%以上の純粋な水素を得ることができた。

【0054】混合ガスの圧力を3kg/cm²G、ガス流量を20Nl/minで500℃における実験結果を表7に示す。

【表7】

表 7

薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/min)	
	従来法	本発明	従来法	本発明
Pd	10μm	1.0μm	1.1	3.3

【0055】(実施例6) 実施例1と同じ日本ガイシ (株) 製セラミック管(平均細孔径0.5μm、外径10mm、長さ250mm)を使用し、以下の処理を行った。

薬剤をいれ、常温でスタートで急速攪拌・混合した。加水分解により沸騰を開始する。10分沸騰後にピーカの外側から水道水で冷却する。この状態でシリカゾルはやや粘性がある液である。

【0056】(1) シリカゾルの調製

シリカゾルの原料として、ピーカ内に表8に示す組成の

【表8】

表6 シリカゾル調製の組成

物質名	シリカゾル1
メチルトリエトキシシラン	10.0g
水	100.0g
酸触媒：硝酸	1.0g

【0057】(2)シリカゾルの担持方法

① 無機多孔体よりなる管を前記シリカゾル中に浸漬して該多孔体管壁にシリカゾルを担持した。② 該多孔体を電気炉内に設置し、昇温速度10°Cで500°Cまで昇温し、30分間保持して焼成した後、室温に降温した。

③ 上記①～②の操作を4回繰り返した。

【0058】(3)上記の方法によって製作したシリカゲル膜を担持した金属多孔体を使用し、さらにその表面にPdを蒸着したサンプルを作成した。

* 【0059】このサンプルを使用して、実施例1と同様な方法で水素透過実験を行った。供給孔4からH₂/N₂=1(モル比)の混合ガスを連続的に供給し、排出孔5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から99.99%以上の純粋な水素を得ることができた。

【0060】混合ガスの圧力を3kg/cm²G、ガス流量を20Nl/minで500°Cにおける実験結果を表9に示す。

* 【表9】

表 9

薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/min)	
	従来法	本発明	従来法	本発明
Pd	10μm	1.0μm	1.1	3.8

【0061】(実施例7)実施例1と同じ日本ガイシ(株)製セラミック管(平均細孔径0.5μm、外径10mm、長さ250mm)を使用し、以下の処理を行つた。

【0062】(1)アルミナゾルの調製

* ピーカ内に表10に示す組成の薬剤をいれ、スターラにより攪拌・混合しながら、80°Cで24時間加水分解した。

* 【表10】

表10 アルミナゾル調製の組成

物質名	シリカゾル1
アルミニウムイソプロポキシド	5.0g
水	100.0g
酸触媒：硝酸	1.0g

【0063】(2)シリカ・アルミナゲルの担持方法
①セラミックス管を前記アルミナゾル中に5分間浸漬して該多孔体管壁にシリカゾルを担持した。②該多孔体を0.1モル/1のけい酸ナトリウム水溶液に1分間浸漬した。③該多孔体を100°Cの水蒸気中に1時間保持した。④上記①～③の操作を4回繰り返した後、90°Cの熱水中に1分間浸漬した。

【0064】(3)上記の方法によって製作したシリカ・アルミナゲル膜を担持したセラミックス管を使用し、さらにその表面にPdを蒸着したサンプルを作成した。

【0065】このサンプルを使用して、実施例1と同様な方法で水素透過実験を行つた。供給孔4からH₂/N₂=1(モル比)の混合ガスを連続的に供給し、排出孔5からブリードガスを排出し、下部の取出孔6から99.99%以上の純粋な水素を得ることができた。

【0066】混合ガスの圧力を3kg/cm²G、ガス流量を20Nl/minで500°Cにおける実験結果を表11に示す。

* 【表11】

表 11

薄膜組成	膜厚さ (μm)		水素透過流量 (Nl/m²n)	
	従来法	本発明	従来法	本発明
Pd	10μm	1.0μm	1.1	3.4

【0067】

【発明の効果】本発明の水素ガス分離膜は混合ガスから高分離性能で、しかも高透過速度で水素を分離することが可能であり、さらに本発明の水素分離膜の製造方法も

10 容易であり、本発明は工業上有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガス分離膜の性能を実証するために使用した実験装置の概略図。

【図1】

